(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2003-104847 (P2003-104847A)

(43)公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

| (51) Int.CL.7 | | 識別記号 | ΡI | | テーマコード(参考) |
|---------------|-------------|-----------------------------|---------|------------|---------------------------------------|
| A61K | 7/06 | | A61K | 7/06 | 4 C 0 8 3 |
| | 7/075 | | 7/075 | | |
| | 7/08 | • | | 7/08 | • |
| | 7/09 | | | 7/09 | |
| | 7/13 | | | 7/13 | |
| | • | | 審査請求 | 未請求 請求項の数2 | 2 OL (全17頁) |
| (21)出願番号 | | 特顧2001-299941(P2001-299941) | (71)出願人 | 000147213 | |
| | | | | 株式会社成和化成 | |
| (22)出廣日 | | 平成13年9月28日(2001.9.28) | | 大阪府東大阪市布市町 | T1丁目2番14号 |
| | | | (72)発明者 | 吉岡 正人 | |
| | | · | | 大阪府東大阪市布市町 | 【1丁目2番14号 株 |
| | | | | 式会社成和化成内 | |
| | | | (72)発明者 | 植原計一 | |
| | | | | 大阪府東大阪市布市町 | T1T目2番14号 株 |
| | | | | 式会社成和化成内 | 3 /2 - 12 - 3 - 3/2 |
| | | | (72)発明者 | | |
| | | | | 大阪府東大阪市布市門 | T1 T日2 発14号 株 |
| | | | | 式会社成和化成内 | 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 |
| | | | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 毛髪化粧料

(57)【要約】

【課題】 毛髪への収着性に優れ、毛髪表面をなめらか にして櫛通り性を改善し、潤いを付与し、毛髪セット 力、枝毛防止作用に優れた毛髪化粧料を提供する。

【解決手段】 ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上 有するシリコーン化ペプチドの一種以上と、加水分解に よってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシ リコーン化合物の一種以上とを縮重合させて得られるシ リコーン化ペプチドーポリシロキサン化合物共重合体組 成物を含有させて毛髪化粧料を構成する。

【特許請求の範囲】

١.

【請求項1】 ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上 有するシリコーン化ペプチドの一種以上と、加水分解に よってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシ* *リコーン化合物の一種以上を縮重合させて得られる平均 的一般式(I)

【化1】

〔式中、R1 ~R3 は、炭素数1~18のアルキル基、 フェニル基、水酸基及び炭素数1~4のアルコキシ基か ら選ばれる有機基を示し、互いに同一でも異なっていて もよく、B1は、R4 R5 R6 SiO-基(R4 ~R6 は、炭素数1~18のアルキル基、フェニル基、水酸 基、及び炭素数1~4のアルコキシ基から選ばれる有機 基であり、互いに同一でも異なっていてもよい)、水酸 基、炭素数1~18のアルキル基及びフェニル基から選 ばれる有機基であり、B2は、水素原子又はR19R20R 21 Si-基(R19~R21は、炭素数1~18のアルキル 20 基、フェニル基、水酸基及び炭素数1~4のアルコキシ 基から選ばれる有機基であり、互いに同一でも異なって いてもよい) であり、B1がR4 R5 R6 SiO-基、 炭素数1~18のアルキル基又はフェニル基の場合、B 2は水素原子であるか、及び/又はR¹ ~R³ 、R⁴ ~ R^6 及び $R^{19}\sim R^{21}$ の中の少なくとも1個は水酸基であ り、Aは、-CH2 -、- (CH2) 3 -、-CH2 O CH₂ CH (OH) CH₂ -及び- (CH₂) 3 OCH 2 CH (OH) CH2 -よりなる群から選ばれる少なく (R^7) -CO) OHで表されるペプチドを示し (R7 はアミノ酸側鎖を示し、pは1から20の数を示 す)、m及びnは、1化合物内に含まれる-R¹ R² S iO-基及び-R³ (A-Pep.)SiO-基の数を それぞれ表し、mは0~10、nは3以上10以下であ るが、B1が、R4 R5 R6 SiO-基でなくかつB2 がR¹⁹R²⁰R²¹Si-基でない場合は、mは1以上であ る〕で表されるシリコーン化ペプチドーポリシロキサン 化合物共重合体組成物を含有することを特徴とする毛髪 化粧料。

※プチドーポリシロキサン化合物共重合体組成物の含有量 が0.01~20重量%である請求項1記載の毛髪化粧 料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、毛髪化粧料に関す るものである。さらに詳しくは、ケイ素原子に直結する 水酸基を2個以上有するシリコーン化ペプチドの一種以 上と、加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が 2個以上生じるシリコーン化合物の一種以上とを縮重合 させて得られるシリコーン化ペプチドーポリシロキサン 化合物共重合体組成物を含有し、毛髪に対してなめらか さと保湿性を付与し、べたつきが少なく、サッパリした 使用感触を与えると共に、艷、ハリを付与し、しなやか なセット力を有し、かつ枝毛防止効果に優れた毛髪化粧 料に関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来、種々の化粧品に、シリコーン化合 物とポリペプチド類の混合物が使用されてきた。しかし とも一種の結合基を示し、Pep. は、- [NH-CH 30 ながら、この混合物は、化粧品処方への溶解性や、洗い 流す化粧品での毛髪や皮膚への収着性、潤滑性の付与作 用については満足できるものではなく、その改善が求め られていた。従来技術のこのような問題点を改善するも のとして、シリコーン化合物とポリペプチドを共有結合 させたものが検討されている。

> 【0003】例えば、特開平5-148119号公報に は、プロテインーシリコン共重合体が記載されている。 そして、その代表的な構造式として、下式 (II) および (III)が記載されている。

[0004]

【化3】

3
$$\begin{array}{c|cccc}
R^{\bullet} & R^{\bullet\bullet} \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & &$$

〔式中、 $R^8 \sim R^{11}$ はメチル基又は水酸基を示し、Xは 結合基を示し、Yは水酸基又はX-OHを示し、「はプ ロテイン鎖を示す。〕

١,

【0005】これらは、プロテインと有機機能シリコー のである。そして、得られたプロテインーシリコーン共 重合体の化学構造は複雑であり、明確な1つの構造式に 限定されるものではないが、前記公報には、当該プロテ インーシリコーン共重合体のシリコーン成分はシリコー ンが交叉結合又はプロテインの終末基のみに結合するの で、上記一般式(II)及び一般式(III)に示す簡単な 構造で示されると記載されている。即ち、分子内にペプ チドを1個、あるいは2個含んでいるのみであり、か つ、反応方法から考えるとペプチドに対してシリコーン 部を大きくすることが難しく、この共重合体は、例え ば、毛髪に対する伸展性、飛水性やなめらかさ、櫛通り 性などを充分に発揮することが難しいと考えられる。

【0006】又、特開2000-143797号公報に はポリペプチドーポリシロキサンーコポリマーが記載さ れている。本公報にはシリコーン部の伸展性、構通り性 などの特徴をより出そうという試みもなされており、櫛 通り性などはかなり改善されている。しかしながら、シ リコーン部 (ポリシロキサン部) が全て炭素数1~4の アルキル基からなっており、水酸基がなく、毛髪に対す るセット力が必ずしも充分でない。また、実施例では、 ポリペプチド部は、グルタミン酸、アスパラギン酸など のアミノ酸を出発原料として熱重合によりポリペプチド を得ており、コスト面で高く、必ずしも汎用的ではない と推定される。又、これらは、天然の動植物由来のタン パク質を加水分解したものとはアミノ酸構成が異なるの で、その性質、特に、潤い、セット力では天然の動植物 由来のタンパク質を加水分解したペプチドを用いたもの とは異なるものになると考えられる。

【0007】さらに、特開平11-286550号公 報、特開2000-7785号公報、特開2000-0*40

*44444号公報、特開2001-48775号公報で は、構造式は明示されていないが、シリル化ペプチドに シラン化合物を縮重合させて得られたシリル化ペプチド -シラン化合物共重合組成物が記載されている。これら ンを反応させたものであり、1段階の反応で得られるも 10 公報に記載のシリル化ペプチドーシラン化合物共重合組 成物では、シリコーン数及びペプチド重合度の範囲が広 い。シリコーン数の多い化合物では水溶性が低下し、保 湿能や枝毛防止効果が弱く、ペプチド数 (重合度) が大 きいと、反応性が低下し、製造しにくいなどの製造上の 課題があるとともに、水溶液の粘性が高くなり、かつ使 用感触的にベタツクという問題があった。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のよう な従来技術の問題点を解決し、毛髪表面をなめらかにし 20 て櫛通り性を改善し、潤いを付与し、毛髪セットカ、枝 毛防止作用に優れた毛髪化粧料を提供することを目的と する。本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究 を重ねた結果、ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上 有するシリコーン化ペプチドの一種以上と、加水分解に よってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシ リコーン化合物の一種以上とを縮重合させて得られる特 定構造のシリコーン化ペプチドーポリシロキサン化合物 共重合体組成物を毛髪化粧料に配合する時には、毛髪表 面をなめらかにして横通り性を改善し、潤いを付与し、 セット力も付与し、かつ枝毛防止作用に優れた毛髪化粧 料が得られることを見いだし、本発明を完成するにいた った。

[0009]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、ケイ 素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリコーン化 ペプチドの一種以上と、加水分解によってケイ素原子に 直結する水酸基が2個以上生じるシリコーン化合物の― 種以上を縮重合させて得られる平均的一般式(I) 【化4】

〔式中、 $R^1 \sim R^3$ は、炭素数 $1 \sim 18$ のアルキル基 フェニル基、水酸基及び炭素数1~4のアルコキシ基か ら選ばれる有機基を示し、互いに同一でも異なっていて もよく、B1は、R⁴ R⁵ R⁶ SiO-基(R⁴ ~R⁶ ※50 基、炭素数1~18のアルキル基及びフェニル基から選

※は、炭素数1~18のアルキル基、フェニル基、水酸 基、及び炭素数1~4のアルコキシ基から選ばれる有機 基であり、互いに同一でも異なっていてもよい)、水酸

ばれる有機基であり、B2は、水素原子又はR19R20R ²¹S'i -基(R¹⁹~R²¹は、炭素数1~18のアルキル 基、フェニル基、水酸基及び炭素数1~4のアルコキシ 基から選ばれる有機基であり、互いに同一でも異なって いてもよい) であり、B1がR4 R5 R6 SiO-基、 炭素数1~18のアルキル基又はフェニル基の場合、B 2は水素原子であるか、及び/又はR¹ ~R³ 、R⁴ ~ R^6 及び R^{19} ~ R^{21} の中の少なくとも1個は水酸基であ。 $0 \cdot Ad \cdot -CH_2 - \cdot -(CH_2)_3 - \cdot -CH_2 O$ CH₂ CH (OH) CH₂ - 及び- (CH₂)₃ OCH 10 2 CH (OH) CH2 -よりなる群から選ばれる少なく とも一種の結合基を示し、Pep. は、- [NH-CH $(R^7) - CO$ 」。OHで表されるペプチドを示し(R 7 はアミノ酸側鎖を示し、pは1から20の数を示 す)、m及Vnは、1化合物内に含まれる $-R^1$ R^2 SiO-基及び-R³ (A-Pep.) SiO-基の数を それぞれ表し、mは0~10、nは3以上10以下であ るが、B1が、R4 R5 R6 SiO-基でなくかつB2 がR¹⁹ R²⁰ R²¹ S i -基でない場合は、mは1以上であ る〕で表されるシリコーン化ペプチドーポリシロキサン 20 化合物共重合体組成物を含有することを特徴とする手髪 化粧料を提供するものである。

[0010]

【発明の実施の形態】本発明の毛髪化粧料は、平均的一般式(I)で表されるシリコーン化ペプチドーボリシロキサン化合物共重合体組成物を含有する。この平均的一般式(I)で表されるシリコーン化ペプチドーボリシロキサン化合物共重合体組成物は、(a)ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリコーン化ペプチドの一種以上と、(b)加水分解によってケイ素原子に直結る水酸基が2個以上生じるシリコーン化合物の一種以上とを縮重合させて得られる。ここで、(a)ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリコーン化ペプチドとしては、ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するもの、すなわち、下記平均的一般式(IV)

〔式中、 R^{12} は、炭素数 $1\sim18$ のアルキル基、フェニル基及び水酸基から選ばれる有機基を示し、A及びPe p.は上記と同じ意味を表す〕で表されるものと、下記の平均的一般式(<math>V)

「式中、R¹⁴~R¹⁶は、炭素数1~18のアルキル基、フェニル基、水酸基、水素原子、ハロゲン原子及び炭素数1~4のアルコキシ基から選ばれる基を示し、互いに同一でも異なっていてもよいが、R¹⁴~R¹⁶のうち2個以上はアルコキシ基又はハロゲン原子であり、A及びPepは上記と同じ意味を表す〕で表されるシリコーン化合物を加水分解して得られるものがある。

【0013】平均的一般式 (IV) 及び平均的一般式 (V)中、A及びPep.は上記式 (I)中と同じ意味を表す。すなわち、Aは、-CH2-、-(CH2)3-、-(CH2)GCH2 OCH2 CH (OH) CH2-及び-(CH2)3 OCH2 CH (OH) CH2-よりなる群から選ばれる少なくとも一種の結合基を示し、そしてPep.は、-[NH-CH(R7)-CO],OHで表されるペプチドを示し、R7はアミノ酸側鎖を示し、Pは1から20の数を示す。1分子内のPep.は、平均でP個のR7 (アミノ酸側鎖)を有するが、これられは互いに同一でもよく異なっていてもよい。このペプチド部分が、後述するような加水分解ペプチドである場合等は、R7として種々のアミノ酸側鎖が1分子内に含有される。

【0014】又、Pep.中のアミノ酸単位の数を表す pは、1~20、好ましくは1より大きく15以下、よ り好ましくは1より大きく10以下である。pが上記範 囲より大きくなると、ペプチドとしての毛髪への浸透性 が低分子量のペプチドに比べて減少する上に、保存中に 凝集しやすくなる。なお、(a)ケイ素原子に直結する 水酸基を2個以上有するシリコーン化ペプチドは、ペプチド部分が後述するような加水分解ペプチドである場合は、分子量の異なる種々の加水分解ペプチドを有する化 合物の混合物である。すなわち、1分子中のアミノ酸単位の数が異なるものを種々含むので、pは、これらのアミノ酸単位の数の平均値である。

【0015】上記平均的一般式(IV)で表されるシリル 化ペプチドに使用されるペプチド類にはアミノ酸、ペプチドなどが含まれる。アミノ酸としては、例えば、アラニン、グリシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、フェニルアラニン、チロシン、セリン、トレオニン、メチオニン、アルギニン、ヒスチジン、リシン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン、グルタミン酸、シスチン、システイン、システイン酸、トリプトファン、ヒドロキシプロリン、ヒドロキシリシン、〇一ホスフォセリン、シトルリンなどが挙げられる。

【0016】又、ペプチドとしては、天然ペプチド、合 50 成ペプチド、タンパク質を酸、アルカリ、酵素またはそ ş. .

れらの併用で部分加水分解して得られる加水分解ペプチドなどが挙げられる。天然ペプチドとしては、例えば、 グルタチオン、インシュリン、グルカゴン、オキシトリン、パソプレシンなどが挙げられる。

【0017】加水分解ペプチドとしては、例えば、コラーゲン(その変性物であるゼラチンも含む)、ケラチン、絹フィブロイン(シルク)、セリシン、カゼイン、コンキオリン、エラスチン、鶏、あひるなどの卵の卵黄タンパク、卵白タンパク、大豆タンパク、小麦タンパク、トウモロコシタンパク、米(米糠)タンパク、ジャ 10ガイモタンパクなどの動植物由来のタンパク、あるいは、サッカロミセス属、カンディダ属、エンドミコプシス属の酵母菌や、いわゆるビール酵母、清酒酵母といわれる酵母菌より分離した酵母タンパク、キノコ類(担子*

 $R^{17}tSiZ(4-t)$

〔式中、tは0から2の整数で、R17は炭素原子がケイ 素原子に直接結合する有機基であり、t個のR17は同じ でも異なっていてもよい。(4-t)個のZは水酸基、 アルコキシ基およびハロゲン原子よりなる群から選ばれ※

 $R^{18}uSi(OH)vD(4-u-v)$

〔式中、uは0から2の整数で、vは2~4の整数、u +v≤4で、R¹⁸は、炭素原子がケイ素原子に直接結合 する有機基であり、u個のR¹⁸は同じでもよく、異なっ ていてもよい。(4-u-v)個のDはアルコキシ基、 水素原子及びシロキシ基よりなる群から選ばれる少なく とも一種の基である〕で表されるシリコーン化合物にな る。なお、上記平均的一般式(VI)および(VII)にお けるt、(4-t)、u、(4-u-v)はいずれも下 付け文字である。上記平均的一般式(VI)および(VII)において、R¹⁷及びR¹⁸の、炭素原子がケイ素原子 に直接結合する有機基としては、炭素数1~18のアル キル基及びフェニル基が挙げられる。

【0020】 このような平均的一般式 (VI) で表される シリコーン化合物の具体例としては、例えば、テトラメ トキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルジメ トキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルト リメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ヘキ シルトリメトキシラン、デシルトリメトキシシラン、ビ ニルトリメトキシシラン、3-メタクロキシプロピルト メトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラ ン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリコシドキシプロピルジメトキシシラン、テトラエト キシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジエト キシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリ エトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビニル トリエトキシシラン、3ークロロプロピルトリエトキシ シラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、 3-メタクロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メ

*菌)より抽出したタンパク、クロレラより分離したタンパクなどの微生物由来のタンパクを酸、アルカリ、酵素またはそれらの併用で部分的に加水分解して得られるペプチドが挙げられる。

【0018】構造式(V)で表される化合物は、ケーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシランや3-(3'-クロロ-2'-ヒドロキシプロポキシ)プロピルメチルジエトキシシラン等のようなペプチドと結合し得る官能基を有するシリコーン化合物と上記のペプチドを反応することにより得られる。

【0019】(b)加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシリコーン化合物としては、例えば、下記の平均的一般式(VI)

(VI)

※る少なくとも一種の基である〕で表されるシリコーン化 合物が挙げられ、このシリコーン化合物は加水分解によって下記の平均的一般式 (VII)

(VII)

★コシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリコシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクロキシプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエト30 キシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシラン、3-グリコシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

シリコーン化合物の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、へキシルトリメトキシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3ーメタクロキシプロピルトリメトキシシラン、3ーメタクロキシプロピルメチルジ 40 は平均的一般式 (VI) で表されるシリコーン化合物を代表させて説明する。

ン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリコシドキシプロピルジメトキシシラン、テトラエト キシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジエト キシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリ エトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ピニル トリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシ シラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-メ タクロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メ タクロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリ★50 【0022】上記平均的一般式(IV)で表されるシリコーン化ペプチドの水溶液を塩 世や硫酸で酸性側に調整するか、水酸化ナトリウム水溶液で塩基性側に調整し、その中 に平均的一般式(VI)で表されるシリコーン化合物を滴 下することにより、上記シリコーン化合物(VI)のアル コキシ基やハロゲン原子などが加水分解してケイ素原子

に直結する水酸基を少なくとも2個有する平均的一般式 (VII)で表されるシリコーン化合物になり、その後、 前記平均的一般式(IV)で表されるシリコーン化ペプチ ドとが縮重合して共重合組成物が得られる。

【0023】また、平均的一般式(V)で表されるシリ コーン化ペプチドは、前記のように、加水分解によって 平均的一般式 (IV) で表されるシリコーン化ペプチドに なるものであるが、反応に際しては、この平均的一般式 (V)で表されるシリコーン化ペプチドの水溶液を塩酸 や硫酸で酸性側に調整するか、水酸化ナトリウム水溶液 10 や水酸化カリウム水溶液で塩基性側に調整すると、シリ ル基に結合するアルコキシ基やハロゲン原子が加水分解 を起こして水酸基になり、平均的一般式 (IV) で表され るシリコーン化ペプチドになるので、その後は上記と同 様にその中に上記平均的一般式 (VI) で表されるシリコ 一ン化合物を滴下することにより、上記平均的一般式 (VI)で表されるシリコーン化合物のアルコキシ基やハ ロゲン原子などが加水分解して平均的一般式 (VII) で 表されるシリコーン化合物になり、シリコーン化ペプチ ドの水酸基と平均的一般式 (VII) で表されるシリコー 20 ン化合物の水酸基が縮重合して縮重合組成物が得られ

【0024】加水分解反応は、一般にpH2~3で進行 するが、平均的一般式(IV)で表されるシリコーン化ペ プチドによっては酸性側で不溶物が生じやすいものがあ り、その際にはpH10~11で行うのが望ましい。平 均的一般式(VI)で表されるシリコーン化合物としてア ルコキシシラン化合物を用いる時はpH調整は該シリコ ーン化合物の滴下前のみでよいが、平均的一般式 (VI) で表されるシリコーン化合物としてはハロゲン化シラン 30 化合物を用いて塩基性側で反応する場合は反応中にpH が下がるので、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム水溶 液などを添加してpHを10~11に保つ必要がある。 【0025】反応温度は低すぎると反応が進行しにく く、高すぎると上記平均的一般式 (VI) で表されるシリ コーン化合物のアルコキシ基やハロゲン原子が急激に加 水分解するので、20~100℃、好ましくは30~7 0℃である。また、反応時間は、反応量によっても異な るが、平均的一般式(VI)で表されるシリコーン化合物

【0026】加水分解反応の終了時点では、反応溶液が 酸性または塩基性のため平均的一般式 (IV) で表される シリコーン化ペプチドや平均的一般式 (VI) で表される シリコーン化合物を中和する。中和後、さらに縮重合反 応を進めるため1~20時間撹拌を行うのが望ましい。 【0027】(a)ケイ素原子に直結する水酸基を2個 以上有するシリコーン化ペプチドと、(b)加水分解に よってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシ

撹拌を続けるのが望ましい。

子に直結する水酸基を2個以上有するシリコーン化ペプ チド及び(b)加水分解によってケイ素原子に直結する 水酸基が2個以上生じるシラン化合物をそれぞれ1種用 いてもよいし、それぞれ異なったものを2種以上用いて もよい。

【0028】本発明の化粧料に配合される平均的一般式 (I)で表されるシリコーン化ペプチドーポリシロキサ ン化合物共重合体組成物は、上記のように製造される が、水酸基を2個以上有するシリコーン化ペプチドとの 反応に際して、水酸基を2個以上生じるシリコーン化合 物の種類や反応量を適宜選択することにより、化粧品基 剤に応じた相溶性のコントロールや、界面活性能を有し たものなども得られる。

【0029】本発明の毛髪化粧料に含有させる水酸基を 2個以上有するシリコーン化ペプチドと水酸基を2個以 上生じるシリコーン化合物との反応比は (水酸基を2個 以上有するシリコーン化ペプチドを2種以上または水酸 基を2個以上生じるシリコーン化合物を2種以上用いる 場合はそれぞれの合計量)、モル比では3:1以上1: 10以下が好ましく、3:1以上1:7以下が望まし い。すなわち、水酸基を2個以上有するシリコーン化ペ プチドと水酸基を2個以上生じるシリコーン化合物の反 応比が上記範囲以下では、毛髪化粧料に含有させた場 合、毛髪になめらかさや、潤いや、セット力などを付与 することができず、逆に、水酸基を2個以上有するシリ コーン化ペプチドと水酸基を2個以上生じるシリコーン 化合物の反応比が上記範囲以上になっても反応比に見合 うなめらかさや、潤い、セット力、枝毛防止効果などの 増加が認められないだけでなく、シリコーンオイル感を 生じ、さらにシリコーン化ペプチドーポリシロキサン化 合物共重合組成物が高粘度となり取り扱いが難しくなる おそれがあるからである。

【0030】式(I)において、mは0~10、nは3 以上10以下であるが、式(I)中のB1が、R4 R5 R⁶ SiO-基でなくかつB2がR¹⁹R²⁰R²¹Si-基 でない場合は、mは1以上である。又、本発明の毛髪用 化粧料に含まれるシリコーン化ペプチドーポリシロキサ ン化合物共重合体組成物は、(a)ケイ素原子に直結す る水酸基を2個以上有するシリコーン化ペプチドの一種 を15分 \sim 3時間かけて滴下し、その後、 $1\sim$ 20時間 40 以上と、(b)加水分解によってケイ素原子に直結する 水酸基が2個以上生じるシリコーン化合物の一種以上と を、上記のような所定のモル比で縮重合させて得られる のものであるので、縮重合された化合物は、(a)ケイ 素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリコーン化 ペプチドから由来する単位の数及び(b)加水分解によ ってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシリ コーン化合物から由来する単位の数が異なる種々のもの も混合物である。従って、上記のmとnの値は、その平 均値を表す。上記範囲のm、nを得るには、シリコーン ラン化合物との縮重合反応においては、(a)ケイ素原 50 化ペプチドとシリコーン化合物〔(VI)、(VII)〕の

仕込み比をコントロールすること、及び反応温度、反応 時間をコントロールしながら、例えばゲル沪過分析(G PC分析)を行いながら確認する。例えば、反応温度 は、20~100℃、好ましくは30~70℃である が、反応温度が20℃より低いと反応速度が低くなり、 一方、100℃を越えると縮重合が進みすぎコントロー ルしにくくなる。反応時間は、仕込量によって異なるの で、分析値を参考にしながら決定する。

【0031】本発明の毛髪化粧料には、例えば、ヘアリ ンス、ヘアトリートメント剤、ヘアコンディショナー、 10 ヘアクリーム、枝毛コート、枝毛防止化粧品、シャンプ ー、ヘアムース、毛髪セット剤、ヘアブローローショ ン、パーマネントウエーブ用剤、ヘアブリーチなどが含 まれる。本発明の毛髪化粧料は、従来の毛髪化粧料にシ リコーン化ペプチドーポリシロキサン化合物共重合組成 物を含有させることによって構成されるが、シリコーン 化ペプチドーポリシロキサン化合物共重合組成物は単独 で用いてもよいし、また2種以上を併用してもよい。 【0032】本発明の毛髪化粧料におけるシリコーン化 ペプチドーボリシロキサン化合物共重合組成物の含有量 20 (毛髪化粧料への配合量) としては、洗い流すタイプや

洗い流さないタイプなどの毛髪化粧料の種類によっても 異なるが、0.01~20重量%が好ましく、0.1~ 10重量%がより好ましい。すなわち、シリコーン化ペ プチドーポリシロキサン化合物共重合組成物の配合量が 上記範囲以下であると毛髪になめらかさや潤いを付与す ることができず、逆に、シリコーン化ペプチドーポリシ ロキサン化合物共重合組成物の配合量が上記範囲以上に なっても、配合量の増加に見合うなめらかさや保湿感の 付与作用の増加が認められないおそれがあるからであ る。

【0033】本発明の毛髪化粧料は、上記のようにシリ コーン化ペプチドーポリシロキサン化合物共重合組成物 を必須成分として調製されるが、シリコーン化ペプチド ーポリシロキサン化合物共重合組成物の特性を損なわな い範囲で、適宜他の成分を配合することができる。

【0034】そのような成分としては、例えば、オリー ブ油、マカデミアナッツ油、ホホバ油、スクワラン、流 動パラフィン、トリ2-エチルヘキサン酸グリセロー ル、ラノリン、ジメチルポリシロキサンなどの油性原 料、石けん、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸 塩、アシルグルタミン酸塩などのアニオン性界面活性 剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリグリセ リン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤、テト ラアルキルアンモニウム塩などのカチオン性界面活性 剤、脂肪酸アミドプロビルベタインなどの両性界面活性 剤、カチオン化セルロースなどのカチオン性ポリマー、 両性ポリマー、カルボキシビニルポリマーなどのアニオ ン性ポリマー、キサンタンガムなどの増粘剤、動植物抽

その誘導体、グリセリンなどの保湿剤、低級アルコール 類、高級アルコール類、アミノ酸類、リン脂質、セラミ ド類、各種染料や顔料、防腐剤、キレート剤、香料など が挙げられる。

[0035]

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説 明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定さ れるものではない。なお、実施例に先立ち、実施例で使 用するシリコーン化ペプチドーポリシロキサン共重合体 及び比較例で使用するコラーゲンーシリコン共重合体の 製造方法を示す。また、以下の参考製造例、比較製造 例、実施例、比較例などにおいて溶液や分散液の濃度を 示す%は重量%である。また、以下の参考製造例や比較 製造例での共重合体組成物の名称は、便宜上、出発原料 の名称を用いることとする。

【0036】〔参考製造例1〕

シリコーン化加水分解コラーゲンージメチルジエトキシ <u>シラン〔3:1(モル比)〕共重合体組成物の製造</u> 撹拌装置、冷却管を備えた2Lの三ツ口フラスコに、加 水分解コラーゲン(コラーゲンの加水分解物で、数平均 分子量600)の30%水溶液600g(アミノ態窒素 の測定によって得られた化学量論的モル数として0.3 モル)に20%水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpH を9.0にし、45℃に加温した。

【0037】一方、アーグリシドキシプロピルトリエト キシシラン83.4g(加水分解コラーゲンのアミノ熊 窒素量に対し1当量)を水に15%水溶液となるように 溶解し、希塩酸でpHを3.5に調整して約50℃で1 5分間撹拌を続け、エトキシ基を加水分解して水酸基に 30 変換させた。

【0038】上記の加水分解コラーゲン溶液を約45℃ で撹拌しながら、その中に、水酸基に変換した上記シリ コーン化合物を約30分かけて滴下した。滴下終了後、 約45℃で更に7時間撹拌を続け反応を完結させた。 【0039】反応終了後、アミノ熊窒素を測定すること によりシリル官能基の加水分解コラーゲンのアミノ態窒 素への導入率を求めたところ、シリル官能基の導入率は (57)%であった。反応液を希塩酸で中和した後、電 気透析装置で脱塩し、pHを6.3に調整した後、濃度

調整を行うことにより反応生成物(シリコーン化加水分 解コラーゲン) 濃度が20%の水溶液1191gを得 た。

【0040】このようにして得られたシリコーン化加水 分解コラーゲンの10%水溶液1191gを、撹拌装 置、冷却管を備えた21の三ツ口フラスコに入れ、18 %塩酸を加えてpHを3に調整し、約50℃で撹拌し た。この中に、ジメチルジエトキシシラン〔信越化学社 製、KBE-22(商品名)〕 7.4gを2時間かけて 滴下し、滴下終了後、約45℃で更に10時間撹拌を行 出物、多糖類またはその誘導体、加水分解タンパク質や 50 った。次に、20%水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、

pHを6に調整し、更に1時間撹拌した。ついで濃度調整を行うことにより、シリコーン化加水分解コラーゲンージメチルジエトキシシラン〔3:1(モル比)〕共重合体組成物の20%水分散液を605g得た。そして、ゲル沪過分析を行った結果、主成分はm=3、n=1、B1は水酸基、B2は水素原子に合致するものであった。

【0041】〔参考製造例2〕

シリコーン化加水分解セリシンージメチルジエトキシシラン〔3:7(モル比)〕共重合体相成物の製造加水分解やリシン(セリシンの加水分解物で、数平均分子量800)の30%水溶液667g(アミノ態窒素の測定によって得られた化学量論的モル数として0.25モル)に20%水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを9.0にし、45℃に加温した。

【0042】一方、アーグリシドキシプロピルメチルジ エトキシシラン62g(加水分解セリシンのアミノ態窒 素量に対し1当量)を水に15%水溶液となるように溶 解し、希塩酸でpHを3.5に調整して50℃で15分 間撹拌を続け、エトキシ基を加水分解して水酸基に変換 20 させた。上記の加水分解セリシン溶液を45℃で撹拌し ながら、その中に、水酸基に変換した上記シリコーン化 合物を約30分かけて滴下した。滴下終了後、45℃で 更に7時間撹拌を続け反応を完結させた。反応終了後、 アミノ態窒素を測定することによりシリル官能基の加水 分解セリシンのアミノ態窒素への導入率を求めたとこ ろ、シリル官能基の導入率は62%であった。反応液を 希塩酸で中和した後、電気透析装置で脱塩し、pHを 6. 3に調整した後、濃度調整を行うことにより反応生 成物 (シリコーン化加水分解セリシン) 濃度が20%の 30 水溶液1240gを得た。

【0043】このようにして得られたシリコーン化加水分解セリシンの10%水溶液893gを撹拌装置、冷却管を備えた2Lの三ツロフラスコに入れ、18%塩酸を加えpH3に調整し、約50℃で撹拌した。この中に、ジメチルジエトキシシラン〔信越化学社製、KBE-22(商品名)〕31.1gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、約45℃で更に10時間撹拌を行った。次に、20%水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、pHを6に調整し、更に1時間撹拌した。ついで濃度調整を行い、シリコーン化加水分解セリシンージメチルジエトキシシラン〔3:7(モル比)〕共重合体組成物の20%水分散液を523g得た。

【0044】〔比較製造例1〕

<u>コラーゲンーシリコーン共重合体の製造</u>

特開平5-148119号公報記載の方法に従い、平均分子量5000ダルトンの加水分解コラーゲン(0.004モル)と有機機能シラン0.004モル(ィーグリ

シドキシプロピルメチルジエトキシシラン)とを反応させた。反応物のホルモル満定により測定したプロテインアミノ基の修飾率は約50%で、共重合物のプロテイン含量が約90%であった。ついでこの調製品の濃度調整を行い、コラーゲンーシリコーン共重合体の25%水溶液とし、以下の比較例の試料とした。

14

【0045】〔比較製造例2〕

N-(2-ヒドロキシ-3-(3'-メチルジヒドロキ シシリル)プロポキシ」プロピル加水分解セリシンージ 10 メチルジエトキシシランーヘキシルトリエトキシシラン 共重合組成物〔1:30:2(モル比)〕の製造 特開2001-048775公報記載の方法に従い、撹 拌装置、冷却管を備えた1Lの三ツロフラスコに、あら かじめ水270gとN-〔2-ヒドロキシ-3-(3) ーメチルジヒドロキシシリル) プロポキシ] プロピル加 水分解セリシン(加水分解セリシンの分子量は数平均分 子量で約2000) 31gと18%塩酸11.3gを入 れ、そこヘジメチルジエトキシシラン〔信越シリコーン 社製、KBE-22 (商品名)] 61. 2gとヘキシル・ トリエトキシシラン (日本ユニカー社製、A-137 (商品名)〕7.5gの混合物を約30分かけて滴下し た後、約55℃で2時間撹拌した。つぎに、撹拌しなが ら室温まで冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液1 1.8gを滴下してpHを約7に調整し、50℃にして 約15時間撹拌を続けた。さらに、この反応液を50℃ で撹拌しながらトリメチルクロロシラン〔信越シリコー ン社製、KA-31 (商品名) 〕3.0gを加えて1時 間撹拌した後、20%水酸化ナトリウム水溶液4.9g を滴下して50℃で約3時間撹拌し、ついで反応液の温 度を約80℃に上げて1時間撹拌した。反応後、反応液 を減圧濃縮して濃度を調整し、N-[2-ヒドロキシー 3-(3'-メチルジヒドロキシシリル)プロポキシ〕 プロピル加水分解セリシン-ジメチルジエトキシシラン -ヘキシルトリエトキシシラン共重合組成物 (シリル化 ペプチドーシラン化合物共重合組成物) の20%水分散 液を268g得た。

【0046】実施例1および比較例1A~1B 表1に示す組成のヘアクリームを調製し、それぞれのヘ アクリームをシャンプーで洗浄した毛髪に使用して、毛 級の艷、潤い、梅通り性、セット力(まとまり易さ)を 評価した。なお、表1中の各成分の配合量を示す数値の 単位は重量部であり、配合量が固形分量でないものにつ いては、成分名の後ろに括弧書きで固形分濃度を示して いる。そして、これらは以下の表3、表5、表7、表 9、表11、表13および表14でも同じである。

[0047]

【表1】

| 15 | | | 16 |
|-------------------------------------|------------------|------------|-----------|
| ヘアクリーム | 実施例 1 | 比較例1A | 比較例1B |
| 参考製造例1で製造したシリコーン化ポ | 7.6 | 0 | 0 |
| リペプチドーポリシロキサン共皇合体 (20%) | | | |
| 比較製造例1で製造したコラーゲンーシ リコーン共産合体(25%) | 0 | 6.0 | |
| 比較製造例2で製造したシリル化ペプチ | 0 | 0 | 7.5 |
| ドーシラン化合物共重合組成物 (20%)) | | | |
| 注動パラフィン ミリスチン酸イソプロビル | 13.0 | 13.0 | 13.0 |
| カルポキシピニルボリマー キサンタンガム | 0.1 | 0.1 0.1 | 0.1 |
| グリセリン ポリオキシエチレン (30) 硬化ヒマシ | 3.0· 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| ** | | | |
| 防腐剤 グリセリン | 通量 3.0 | 通量 3.0 | 通量 3.0 |
| キレート剤 香料 | 油量 油量 | 遊量 遊量 | 是就是 |
| 水酸化ナトリウム 精製水 | 迪 登 * | 遊散 | 進量 |

≠組成の合計を100重量%とするために必要な量

【0048】上記ヘアクリームによる毛髪の処理は下記のように行った。長さ15cmで重さ約1gの毛束を3本用意し、それらの毛束を2%のポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、水道水の流水中ですすいだ後、ドライヤー(冷風)を用いて乾燥した。それぞれの毛束に上記実施例1、比較例1A及び比較例1Bのヘアクリームを各々0.5g用いて、よく伸ばしながら塗布した。

*【0049】乾燥後の毛髪の艶、うるおい、櫛通り性、 及びセット力(まとまり易さ)を10人のパネラー(女 性7名、男性3名)に評価させた。最もよいものに2 点、2番目によいものに1点、3番目のものに0点を与 えた。これらの結果を表2に示すが、評価値はいずれも 平均値である。

【0050】

【表2】

| | 実施例 1 | 比較例1A | 比較例1B |
|--------------|-------|-------|-------|
| 処理後の毛髪の | | | |
| 96 . | 2.0 | 0.6 | 0.4 |
| 難い | 1.9 | 0.7 | 0.4 |
| 得遇り性 | 1.8 | 0.7 | 0.5 |
| セット力(まとまり暮さ) | 2.0 | 0.5 | 0.5 |

リームで処理した毛髪に比べて、毛髪の艷、潤い、櫛通 り性、セット力 (まとまり易さ) の評価項目において評 価値が高かった。この結果から明らかなように シリコ ーン化ポリペプチドーポリシロキサン共重合体を含有さ せた実施例1のヘアクリームは、コラーゲンーシリコン 共重合体を含有させた比較例1Aのヘアクリーム及びシ リル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物を含有させ た比較例1Bのヘアクリームに比べて、手髪に艶、潤い* *を付与し、毛髪の櫛通り性、まとまり易さを改善する作 用に優れていた。

【0052】実施例2および比較例2A~2B 表3に示すコンディショニングシャンプーを調製し、そ れぞれのシャンプーで毛束を洗浄し、洗浄後の毛髪の 艷、潤い、櫛通り性およびまとまり易さを評価した。 [0053]

【表3】

| クームに比べて、七支に蛇、曲い・・ | [3公2] | | |
|---------------------|-------|-------|--------|
| コンディショニングシャンプー | 実施例 2 | 比較例2A | 比較例2B |
| POE(3)ラウリルーエーテル硫酸ト | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| リエターノールアミン(30%水溶液) | | | |
| POE(3)ラウリルーエーテル硫酸ナ | 25.0 | 25.0 | 25.0 |
| トリウム (30%水溶液) | | | • |
| ラウロイルモノエタノールアミド | 3.0 | 3.0 | . 3. 0 |
| ラウリルジメチルアミノ酢酸ペタイン(| 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| 35%水溶液) | | | |
| 参考製造例2で製造したシリコーン化ポ | 7.5 | 0 | 0 |
| リペプチドーポリシロキサン共重合体(| | | |
| 20%) | | | • |
| 比較製造例1で製造したコラーゲンーシ | 0 | 6.0 | 0 |
| リコン共建合体 (25%) | | | |
| 比較製造例2で製造したシリル化ペプチ | 0 | 0 | 7.5 |
| ドーシラン化合物共国合組成物(20%) | | | |
|) | | | |
| ジステアリン酸エチレングリコール | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 鲁料 | 遺量 | 油量 | 推炼 |
| 防腐剂 | 遊量 | 遊量 | 遊量 |
| キレート剤 | 進進 | 遺彙 | 進量 |
| 精製水 | * | * | * |
| | | | |

≠組成の合計を100歳量%とするために必要な量

【0054】上記コンディショニングシャンプーによる 毛髪の処理は下記のように行った。 すなわち、長さ15 cmで重さ約1gの毛束を3本用意し、それらの毛束を 40 【表4】 2%のポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸 ナトリウム水溶液で洗浄し、水道水の流水中ですすいだ 後、ドライヤー (冷風) を用いて乾燥した。それぞれの 毛束に対して上記実施例2、比較例2A及び比較例2B のコンディショニングシャンプーの2%水溶液を各々1 00mL用いて洗浄し、水道水の流水中ですすいだ後、 ドライヤー (冷風) 乾燥した。乾燥後、毛束の艷、潤 い、櫛通り性、まとまり易さを10人のパネラー(女性 7名、男性3名)に実施例1と同様の評価基準で評価さ せた。これらの結果を表4に示すが、評価値はいずれも※50

※平均値である。 [0055]

| | 実施例 2 | 比較例2A | 比較例2B | | |
|------------|-------|-------|-------|--|--|
| 処理後の毛髪の | | | | | |
| 9 8 | 1.9 | 0.7 | 0.4 | | |
| 費い | 1.8 | 0.5 | 0.7 | | |
| 構造り性 | 1.8 | 0.8 | 0.6 | | |
| まとまり暮さ | 2.0 | 0.6 | 0.4 | | |
| | | l | | | |

【0056】表4に示すように、実施例2のコンディショニングシャンプーで処理した毛髪は、比較例2A及び比較例2Bのコンディショニングシャンプーで処理した毛髪に比べて、毛髪の艶、潤い、梅通り性、まとまり易さの評価項目において評価値が高かった。この結果から*

*明らかなように、シリコーン化ポリペプチドーポリシロキサン共重合体を含有させた実施例2のコンディショニングシャンプーは、コラーゲンーシリコン共重合体を含有させた比較例2Aのコンディショニングシャンプーやシリル化ペプチドーシリコーン共重合組成物を含有させた比較例2Bのコンディショニングシャンプーに比べて、毛髪に艷、潤いを付与し、毛髪の櫛通り性、まとまり易さを改善する作用に優れていた。

20

【0057】実施例3および比較例3A~3B

10 表5に示す組成のヘアリンスを調製し、それぞれのヘア リンスをシャンプーで洗浄した毛髪に使用して、毛髪の 艶、潤い、梅通り性、セットカ(まとまり易さ)を評価 した。

【0058】 【表5】

| ヘアリンス | 実施例 3 | 比較例3A | 比較例3B |
|--|----------|-------|-------|
| 参考製造例2で製造したシリコーン化ポ | 1.5 | . 0 | 0 |
| リペプチドーボリシロキサン共組合体(20%) | | | |
| 比較製造例1で製造したコラーゲンーシ リコン共重合体(25%) | | 1.2 | 0 |
| 比較製造例2で製造したシリル化ペプチ ドーシラン化合物共建合組成物 (20%) | 0 | 0 | 1.5 |
|) | | | |
| 塩化ステアリルトリメチルアンモニウムセタノール・ | 1.5 | 1.5 | 1.8 |
| ポリオキシエチレン (2) セチルエーテ ル | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 2 ーオクチルドデカノール プロピレングリコール | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 防霧剤 | 油量 | 進量 | 油盘 |
| キレート剤 | 油量 油量 | 遊量 | 建金 |
| 前製水 | * | * | * |

≠組成の合計を100量量%とするために必要な量

【0059】上記ヘアリンスによる毛髪の処理は下記の ※ ように行った。すなわち、長さ15cmで重さ約1gの 毛束を3本用意し、それらの毛束を2%のポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、水道水の流水中ですすいだ後、ドライヤー(冷風)を用いて乾燥した。上記実施例3、比較例3A及び比較例3Bのヘアリンスを各々1gとりそれぞれの毛束※50

※に塗布しコーミングし均一に付着するようにした。乾燥 後、毛束の艷、潤い、櫛通り性、セットカ(まとまり易 さ)を10人のパネラー(女性7名、男性3名)に実施 例1と同様の評価基準で評価させた。これらの結果を表 6に示すが、評価値はいずれも平均値である。

[0060]

【表6】

| 2 | 2 | |
|----|---|--|
| 7 | | |
| ı١ | | |

| | 実施例3 | 比較例3A | 比較例3B |
|---------------|------|-------|-------|
| 処理後の毛髪の | | | |
| '舞 | 1.7 | 0.7 | О. В |
| 週い | 1.8 | 0.7 | 0.5 |
| 構通り性 | 1.7 | 0.5 | 0.8 |
| セット力 (まとまり易さ) | 1.9 | О. Б | 0.6 |

【0061】表6に示すように、実施例3のヘアリンスで処理した毛髪は、比較例3A、比較例3Bのリンスで処理した毛髪に比べて、毛髪の艶、潤い、梅通り性、セットカ(まとまり易さ)の評価項目において評価値が高かった。この結果から明らかなように、シリコーン化ポリペプチドーポリシロキサン共重合体を含有させた実施例3のヘアリンスは、コラーゲンーシリコン共重合体を含有させた比較例3Bのリンス、及びシリル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物を含有させた比較例3Bの20ヘアリンスに比べて、毛髪に艶、潤いを付与し、毛髪の梅通り性、まとまり易さを改善する作用に優れていた。*

*【0062】実施例4および比較例4A~4B 表7に示す組成の枝毛防止化粧品を調製し、それぞれの 枝毛防止化粧品を枝毛を有する毛髪に処理し、枝毛防止 効果を評価した。なお、本実施例及び比較例では、シリ コーン化ポリペプチドーポリシロキサン共重合体、コラ ーゲンシリコーン共重合体、シリル化ペプチドーシラン 化合物共重合組成物は水分を留去したものを試料として 用いた。

20 【0063】 【表7】

| 枝毛防止化粧品 | 突旋例 4 | 比較例4A | 比較例48 |
|---|--------------|-------|-------|
| 参考製造例2で製造したシリコーン化ポ | 10.0 | 0 | 0 |
| リペプチドーポリシロキサン共国合体 比較製造例1で製造したコラーゲンーシ | 0 | 10.0 | 0 |
| リコン共重合体 比較製造例2で製造したシリル化ペプチ | 0 | 0 | 10.0 |
| ドーシラン化合物共国合組成物 | | | |
| デガメチルシクロペンタシロキサン 軽質流動パラフィン | 30.0 80.0 | 30.0 | 80.0 |

【0064】上記枝毛防止化粧品による処理は下記のように行った。すなわち、長髪の女性から枝毛を探し、枝毛部分を含み毛先から5cmの長さに切り取った。これらの枝毛毛髪を10本ずつの小さな毛束にし、3束作製 40した。実施例4、比較例4A及び比較例4Bの枝毛防止化粧品を50mLのビーカに各々とり、各毛束を約1分※

※浸漬した後、毛束を取り出し、すばやく手で数回しごいた。自然乾燥した後、10時間後の枝毛修復効果(接着)を肉眼で観察した。その結果を表8に示す。

[0065]

【表8】

| | 实施例 4 | 比較例44 | 比較例48 |
|----------------------------|-------|-------|----------|
| 校毛が無くなっている本数 校毛が残っている本数 | 9本 | 1本 | 1本 9本 |

【0066】表8に示すように、シリコーン化ポリペプ ★の方がコラーゲンーシリコン共重合体を用いた比較例4 チドーポリシロキサン共重合体を用いた枝毛防止化粧品★50 A、シリル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物を用

いた比較例4Bより、枝毛防止作用に優れていることが 明らかであった。

【0067】実施例5および比較例5A~5B 表9に示す組成のヘアフォームを調製し、それぞれのヘ* *アフォームをシャンプーで洗浄した毛髪に使用して、毛 髪の艶、潤い、梅通り性、まとまり易さを評価した。

[0068]

【表9】

| ヘアフォーム | 実施例 5 | 比較例5A | 比較例5B |
|----------------------|-------|-------|-------|
| (原被処方) | | | |
| 参考製造例2で製造したシリコーン化ポ | 15.0 | 0 | 0 |
| リペプチドーポリシロキサン共組合体(| | | |
| 20%) | | | |
| 比較製造例1で製造したコラーゲンーシ | 0 | 12.0 | 0 |
| リコン共軍合体(25%) | | | |
| 比較製造例2で製造したシリル化ペプチ | | | |
| ドーシラン化合物共富合組成物(20% | 0 | 0 | 15.0 |
|) | | | |
| シリコーン袖(ジメチルポリシロキサン | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
|) | | | |
| ポリオキシエチレン (40) 硬化ヒマシ | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 油酶導体 | | | |
| ジプロピレングリコール | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| エチルアルコール | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| 香料 | 遊量 | 遊量 | 遊量 |
| 防腐剂 | 遊量 | 遺量 | 進量 |
| 精製水 | . * | * | * |
| (充填処方) | | | |
| 原被 | 90.0 | 90.0 | 90.0 |
| 被化石油ガス | 10.0 | 10.0 | 10.0 |

≠組成の合計を100重量%とするために必要な量

【0069】上記へアフォームによる毛髪の処理は下記のように行った。すなわち、長さ15cmで重さ約1gの毛束を3本用意し、それらの毛束を2%のポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、水道水の流水中ですすいだ後、ドライヤー(冷風)を用いて乾燥した。上記実施例5と比較例5A及び比較例5Bのヘアフォームを各々約3mLとりそれぞれの毛束に塗布しコーミングし均一に付着するようにした。乾燥後、毛束の艷、潤い、協通り性、まとまり易さを10人のパネラー(女性7名、男性3名)に実施例1と同様の評価基準で評価させた。これらの結果を表10に示すが、評価値はいずれも平均値である。

[0070]

【表10】

| * | | 実施例 5 | 比較例5A | 比較例5B |
|---|--------------|-------|------------|------------|
| ю | 処理後の毛髪の 節 | 1.8 | 0.7 | 0.5 |
| | 選い 棒通り性 | 1.7 | 0.6 0.8 | 0.7 0.5 |
| | まとまり易さ | 1.8 | 0.5 | 0.7 |

【0071】表10に示すように、実施例5のヘアフォームで処理した毛髪は、比較例5A及び比較例5Bのヘアフォームで処理した毛髪に比べて、毛髪の艶、潤い、

50 横通り性、まとまり易さの評価項目において評価値が高

かった。この結果から明らかなように、シリコーン化ポ リペプチドーポリシロキサン共重合体を含有させた実施 例5のヘアフォームは、コラーゲンーシリコン共重合体 (25%)を含有させた比較例5Aのヘアフォーム及び シリル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物を含有さ せたヘアフォームに比べて、毛髪に艷、潤いを付与し、 毛髪の櫛通り性、まとまり易さを改善する作用に優れて いた。

*表11に示すパーマネントウエーブ用1剤を調整し、そ れぞれのパーマネントウエーブ用第1剤と、6%臭素酸 ナトリウム水溶液からなるパーマネントウエーブ用第2 剤を用いて毛束にパーマネントウエーブ処理を施し、加 熱処理した毛髪と加熱処理しない毛髪の艷、潤い、ウエ ーブ効率、ウエーブ保持率を調べた。

[0073] 【表11】

【0072】実施例6および比較例6A~6B

| SEC JURAPIOTI O D | | | |
|---------------------|-------|--------------|-------|
| パーマネントウエーブ用第一剤 | 実施例 6 | 比較例6A | 比較例6B |
| 参考製造例1で製造したシリコーン化ポ | 7.5 | 0 | 0 |
| リペプチドーポリシロキサン共貮合体(| | | |
| 20%) | | | |
| 比較製造例1で製造したコラーゲンーシ | 0 | 6.0 | 0 |
| リコン共業合体 (25%) | | | |
| 比較製造例2で製造したシリル化ペプチ | Q | 0 | 7.5 |
| ドーシラン化合物共選合組成物(20% | | | |
|) | | | |
| チオグリコール酸アンモニウム (50% | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
|) | | | |
| 塩化セチルトリメチルアンモニウム | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| モノエタノールアミン | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| ポリオキシエチレン(15)ラウリルエ | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| ーテル | | | |
| アンモニア水(25%) | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| キレート剤 | 建盐 | 准益 | 造量 |
| 者料 | 油量 | 遊量 | 海集 |
| 精製水 | + | * | * |
| | | | |

+組成の合計を100重量%とするために必要な量

【0074】〔ウエーブ効率およびウエーブ保持率の測 定法〕毛髪20本を1束とし、その毛根側を揃えてテー プで固定し、長さ25cmに揃える。ロッドには直径1 Ommで長さ100mmのガラス管を使用し、あらかじ 40 め10mmごとに印をつけておく (反対側にも5mmず つずらして印をつける)。そして、その印の上を通るよ うに毛束をロッドに巻き付け、両端を輪ゴムで固定す る。その毛束を下記に述べる方法で処理し、乾燥した 後、毛先側の輪ゴムをはずし、デシケータ内でロッドを 水平に宙吊り状態にして12時間乾燥する。乾燥後、毛 束をロッドからはずし、ウエーブ波長および波数を測定 し、ついで、毛先側に3gの錘をつけ、毛束を垂直状態 にしてデシケータ中で12時間放置する。つぎに、錘を 毛束からはずし、毛束を垂直にしてデシケータ中で24※50 【0077】ロッドに巻き付けた時の波長は10mmで

※時間放置し、再度ウエーブの波長および波数を測定す

【0075】波長、波数の測定は、図1に示すように、 両端のウエーブを除き、一方の端部から2番目の波の頂 点から他方の端部2番目の波の頂点までの距離を左右と も測定する。その左右の波の頂点から頂点までの距離を それぞれL1、L2とし、L1とL2の間にある波の数 をn1、n2とし、平均波長(L)を下記の式によって 求める。

[0076]

 $n_1 + n_2$

あるから、ウエーブ効率は次式により求められる。 [0078]

*をはずして24時間放置してウエーブが回復した後のウ エーブ効率の比から、次式に示すように、ウエーブ保持 率が求められる。

28

[0800]

【0079】また、セット処理後のウエーブ効率と、錘*

回復後のウエーブ効率

ウエーブ保持率 (%) =- $- \times 100$

ウエーブ処理後のウエーブ効率

【0081】上記パーマネントウエーブ用第1剤の毛髪 10※6℃の恒温槽で乾燥した。乾燥後の毛束をロッドからは の処理は下記のように行った。すなわち、長さ25cm で重さ約1.5gの毛束を6束用意し、2%のポリオキ シエチレン(3)ラウリルエーテル水溶液で洗浄し、水 ですすいで室温で風乾し、それらをそれぞれロッドに巻 き付けた。そのロッドに巻き付けた毛束を3群に分け、 各々の群に実施例6、比較例6A及び比較例6Bのパー マネントウェーブ用第1剤をそれぞれ2mLずつ塗布 し、それらの毛束をラップで覆い、15分間放置後、流 水で静かに約10秒洗浄し、次いでパーマネントウエー ブ用第2剤(6%臭素酸ナトリウム水溶液)を2mLず 20 【0083】官能評価の結果およびウェーブ効率、ウェ つ塗布し、ラップで覆い、15分間放置した後、流水中 で30秒間静かに洗浄した。洗浄後の毛束のうち、実施 例6、比較例6A及び比較例6B処理の毛束を1束ずつ 90℃の熱風乾燥機で乾燥した。同様に残りの実施例 6、比較例6A及び比較例6B処理の毛束を1束ずつ3%

ずし、前記ウエーブ効率およびウエーブ保持率を求め た。つぎに、毛髪の艷、潤いを10人のパネラーに下記 の評価基準で評価させた。

【0082】評価基準

非常に良い 良い 4 3 普通 悪い 2 非常に悪い 1

ーブ保持率の結果を表12に示すが、官能評価値は10 人の平均値である。

[0084] 【表12】

実施例 6 比較例 6 A 比較例 6 B 加熱処理 なし あり なし あり なし あり 処理後の毛髪の 4.2 4.6 3.0 3.4 3.0 3.6 置い 4.2 4.0 3.D 2.8 2.6 2.4 ウエーブ効率 (%) 69.5 78.0 64.8 67.2 60.2 62.5 ウエープ保持率(%) 68.4 79.2 63.5 64.7 57.6 59.8

【0085】表12に示すように、シリコーン化ペプチ 40★ペプチドーシラン化合物共重合組成物を含有する比較例 ドーポリシロキサン共重合体を含有するパーマネントウ エーブ用第1剤を使用して90℃で加熱処理した実施例 6の毛髪は、同じパーマネントウエーブ用第1剤を使用 して36℃で乾燥した毛髪に比べて、毛髪の艶、潤いの いずれも評価値が高く、加熱処理によってシリコーン化 ペプチドーポリシロキサン共重合体の有する毛髪への 艶、潤いの付与作用が高められることが明らかになっ た。また、シリコーン化ペプチドーポリシロキサン共重 合体に代えてコラーゲンーシリコン共重合体を含有する

6Bのパーマネントウェーブ用第1剤を使用した場合 は、90℃で加熱処理した場合と、36℃で乾燥した場 合との間で毛髪への艷、潤いの付与作用に関して大差が 認められず、実施例6に比べて評価値が低かった。 【0086】また、実施例6の毛束は、比較例の毛束に 比べて、ウエーブ効率が高く、ウエーブ保持率も高いこ とから、シリコーン化ペプチドーポリシロキサン共重合 体を含有するパーマネントウエーブ用第1剤を使用し、 かつ加熱処理すると毛髪にウエーブがかかり、ウエーブ 比較例6Aのパーマネントウエーブ用第1剤やシリル化★50 の持続性がよいことが明らかになった。

【0087】実施例7および比較例7A~7B 表13に示す組成の酸化型染毛剤第1剤を調製し、毛髪 を染毛後、毛髪の艷、潤い、櫛通り性を評価した。 *

*【0088】 【表13】

| 内で、御風り圧を計画した。 | | · | |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| 酸化型染毛剤の第1剤 | 実施例 7 | 比較例7A | 比較例7B |
| 参考製造例2で製造したシリコーン化ペ | 15.0 | 0 | 0 |
| アチドーポリシロキサン共衆合体 (20 %) | | | |
| | | | |
| 比較製造例1で製造したコラーゲンーシ | 0 | 12.0 | 0 |
| リコン共宝合体 (25%) | | | |
| 比較製造例 2 で製造したシリル化ペプチ | 0 | 0 | 15.0 |
| ドーシラン化合物共富合組成物(20%) | i | | |
|) | | | |
| p ーフェニレンジアミン | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| ワーアミノフェノール | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| ローアミノフェノール | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| レゾルシン | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| イソプロピルアルコール | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| オレイン酸 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| アンモニア水 (28%) | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 亜森酸ナトリウム | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| ポリオキシエチレン(10)オレイルエ | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| ーテル | | | |
| キレート剤 | 進量 | 流量 | 液量 |
| 酸化防止剂 | 進量 | 進量 | 進量 |
| 翰觀水 | * | * | * |
| | | T I | |

≠組成の合計を100度量%とするために必要な量

【0089】酸化型染毛剤第2剤は実施例7および比較例7A~7Bに共通で、表14に示す通りである。 【0090】

【表14】

| 酸化塑染毛剂第2剂 | |
|---------------------|------|
| ステアリン酸 | 1.0 |
| モノステアリン酸グリセリン | 1.5 |
| ポリオキシエチレン(10)オレイルエー | 1.0 |
| テル | |
| 過酸化水素水(35%) | 15.0 |
| 菊製水 | * |
| • | L |

中組成の合計を100国量%とするために必要な量

※【0091】上記酸化型染毛料による毛髪の処理は下記のように行った。すなわち、長さ15cmで重さ1gの毛束を3本用意し、それらの毛束を2%のポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル水溶液で洗浄し、水ですすいで室温で風乾し、上記第1剤と第2剤を同量ずつ混合した酸化染毛剤2gを毛束に均一に塗布した後、30分間放置し、お湯ですすぎ、ついで2%のポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル水溶液で洗浄し、さらに水道水の流水中ですすぐ。その後、ヘアドライヤーにて乾燥し、乾燥後、実施例7、比較例7A及び比較例7Bの毛髪の艷、潤い、櫛通り性を10人のパネラーに実施例6と同様の評価基準で評価させた。評価の結果を表15に示すが、評価値は10人の平均値である。

【0092】 【表15】

| 21 | | | | | |
|--------------|-----------------|--------------------|--|--|--|
| 実施例 7 比較例 7A | | 比較例73 | | | |
| | | | | | |
| 3.6 | 2.8 | 2.5 | | | |
| 4.8 | 2.9 | 2.4 | | | |
| 4.6 | 2.7 | 3.0 | | | |
| | 3. 6 | 3.6 2.8 4.8 2.9 | | | |

ドーポリシロキサン共重合体を含有する実施例7の酸化型染毛剤で処理した毛髪は、コラーゲンーシリコン共重合体を含有する比較例7Aやシリル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物を含有する比較例7Bの酸化型染毛剤で処理した毛髪に比べて、毛髪の潤い、艶、櫛通り性とも評価値が高かった。

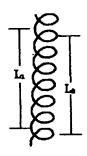
32

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例6、比較例6 A及び比較例6 Bにおける パーマネントウェーブ処理後の毛髪の状態を示す模式図

【0093】表15に示すように、シリコーン化ペプチ 10 である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AB032 AB082 AB352 AB412

AC012 AC022 AC072 AC092

AC102 AC122 AC182 AC252

AC352 AC392 AC422 AC432

AC472 AC542 AC552 AC642

AC692 AC712 AC772 AC782

AD092 AD152 AD172 AD352

AD411 AD412 CC31 CC33

CC34 CC36 CC38 CC39 DD08

DD23 DD27